



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08165147 A**(43) Date of publication of application: **25 . 06 . 96**

(51) Int. Cl. **C03C 17/34**  
**C09D 5/24**  
**H01B 5/14**  
**H01J 9/20**  
**H01J 29/28**

(21) Application number: **06309267**(22) Date of filing: **13 . 12 . 94**(71) Applicant: **MITSUBISHI MATERIALS CORP**

(72) Inventor: **HAYASHI TOSHIHARU**  
**SEKIGUCHI MASAHIRO**  
**NISHIHARA AKIRA**

(54) **LOW REFLECTING/ELECTROMAGNETIC  
 SHIELDING TRANSPARENT  
 ELECTROCONDUCTIVE FILM AND COATING  
 COMPOUND FOR FORMING THE SAME FILM**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a low reflecting/electromagnetic shielding transparent electroconductive film having low light reflectance and haze and improved visibility and antistatic properties by coating a transparent substrate with a dispersion containing specific transparent electroconductive fine powder and a silica sol solution.

**CONSTITUTION:** Transparent electroconductive fine powder in an amount of 1-7wt.% having a volume base particle size distribution composed of 90% cumulative particle diameter of  $\leq 0.180\mu\text{m}$  and 50 % cumulative

particle diameter of  $\leq 0.050\mu\text{m}$  is dispersed into a solvent to give a dispersion having  $\leq 10\text{cps}$  viscosity. A hydrolyzable organic silane compound is hydrolyzed/condensed in the presence of an acid catalyst comprising hydrochloric acid and nitric acid and water under conditions in the molecular ratio of the acid/the alkoxysilane of 0.004-0.100 and water/the alkoxysilane of 1.2-5.5 to give a silica sol solution having 0.5-2.5wt.% concentration (calculated as  $\text{SiO}_2$ ) and  $\leq 10\text{cps}$  viscosity. A transparent substrate is coated with the dispersion to form an electroconductive layer having 60-300nm film thickness. The layer is coated with the silica sol solution and baked at 150-250°C for 10-60 minutes to provide an overcoated layer having 20-120nm thickness.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-165147

(43) 公開日 平成8年(1996)6月25日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C 17/34		Z		
C 0 9 D 5/24	P Q W			
H 0 1 B 5/14		A		
H 0 1 J 9/20		A		
29/28				

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平6-309267

(22) 出願日 平成6年(1994)12月13日

(71) 出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72) 発明者 林 年治

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱

マテリアル株式会社中央研究所内

(72) 発明者 関口 昌弘

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱

マテリアル株式会社中央研究所内

(72) 発明者 西原 明

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱

マテリアル株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 広瀬 章一

(54) 【発明の名称】 低反射性・電磁シールド性透明導電膜とその形成用塗料

## (57) 【要約】

【目的】 可視光最低反射率が0.5 %未満、ヘーズが0.5 %未満、表面抵抗値が $10^5 \Omega/\square$ 以下を示す、ブラウン管適した低反射性・電磁シールド性透明導電膜と、この導電膜を形成するための塗料を提供する。

【構成】 90%累積粒径が $0.180 \mu m$ 以下、50%累積粒径が $0.050 \mu m$ 以下のITO微粉末1~7重量%と、所望によりアルコキシチタンを含有し、バインダーを含まない分散液からなる第1液を、ブラウン管の表面に塗布し、この塗膜上にさらに、塩酸および/または硝酸からなる酸触媒と水をそれぞれ特定範囲内の量で含有する有機溶媒中でアルコキシシラン化合物を加水分解・縮合させて得た、粘度が10 cps以下のシリカゾル溶液からなる第2液を塗布し、加熱して焼付けを行って、ITO含有導電層とシリカ質オーバーコート層とからなる透明導電膜を形成する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基体上に塗布するための第 1 液、および第 1 液の塗布で形成した塗膜上に塗布するための第 2 液、からなる 2 液型の低反射性・電磁シールド性透明導電膜形成用塗料であって、

前記第 1 液は、溶媒中に透明導電性微粉末が分散している、粘度 10 cps 以下の分散液からなり、この分散液はバインダーを含有せず、前記透明導電性微粉末は、分散液中の含有量が 1～7 重量%、分散液中での体積基準粒度分布における 90% 累積粒径が 0.180  $\mu\text{m}$  以下、50% 累積粒径が 0.050  $\mu\text{m}$  以下であり、

前記第 2 液は、塩酸および/または硝酸からなる酸触媒と水の存在下に有機溶媒中で加水分解性有機シラン化合物を加水分解・縮合させて得た、粘度が 10 cps 以下のシリカゾル溶液からなり、前記酸触媒と水は  $[\text{H}]/[\text{Si}]$  のモル比が 0.004～0.100、 $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Si}]$  のモル比が 1.2～5.5（ここで、 $[\text{H}]$ 、 $[\text{Si}]$ 、 $[\text{H}_2\text{O}]$  はそれぞれ、酸、アルコキシシラン、水の量である）となる量で使用され、前記シリカゾルの濃度は  $\text{SiO}_2$  換算濃度で 0.5～2.5 重量%である、ことを特徴とする、低反射性・電磁シールド性透明導電膜形成用塗料。

【請求項 2】 前記透明導電性微粉末が、比表面積 30～60  $\text{m}^2/\text{g}$  の錫ドープ酸化インジウム微粉末である、請求項 1 記載の低反射性・電磁シールド性透明導電膜形成用塗料。

【請求項 3】 前記第 1 液が、有機チタン化合物およびその加水分解・縮合生成物よりなる群から選ばれた 1 種もしくは 2 種以上を、前記透明導電性微粉末に対して 0.1～2.0 重量%の量で含有する、請求項 1 または 2 記載の低反射性・電磁シールド性透明導電膜形成用塗料。

【請求項 4】 前記第 1 液および第 2 液の溶媒がいずれも、アルコールを含有するアルコール性溶媒である、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の低反射性・電磁シールド性透明導電膜形成用塗料。

【請求項 5】 前記第 1 液および第 2 液の一方または両方のアルコール性溶媒が、2-アルコキシエタノールおよび  $\beta$ -ジケトンよりなる群から選ばれた 1 種または 2 種以上を含有する、請求項 4 記載の低反射性・電磁シールド性透明導電膜形成用塗料。

【請求項 6】 透明基体上に、前記第 1 液を塗布することにより形成された導電層と、この導電層上に前記第 2 液を塗布し、加熱乾燥することにより形成されたオーバーコート層とを備えた、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の塗料から形成された低反射性・電磁シールド性透明導電膜。

【請求項 7】 基体がブラウン管であり、前記加熱乾燥が 250  $^{\circ}\text{C}$  以下の温度で行われた、請求項 6 記載の低反射性・電磁シールド性透明導電膜。

【請求項 8】 前記導電層の厚さが 60～300 nm、前記オーバーコート層の厚さが 20～120 nm であり、0.5 %未満

の可視光最低反射率、0.5 %未満のヘーズ、および  $10^5 \Omega/\square$  台以下の表面抵抗値を示す、視認性に優れた請求項 6 または 7 記載の低反射性・電磁シールド性透明導電膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、低反射性・電磁シールド性透明導電膜とその形成用塗料に関する。本発明の透明導電膜は、可視光反射率およびヘーズが低く、視認性に優れているので、帯電防止および視認性（視感度）向上のためにブラウン管に導電膜を形成するのに特に適している。

## 【0002】

【従来の技術】 TV 用及びコンピュータその他の表示用を含むブラウン管（陰極線管）には、埃の付着防止のための帯電防止性と、ヘーズの低減と反射による外部映像の映りの防止により視認性を高めるための低反射性などが、従来より付与されてきた。

【0003】 低反射性については、画像表面をフッ酸で微細凹凸処理することによって光を散乱させるノングレー処理が行われてきた。しかし、この方法では視認性及び解像度の向上には限界があるため、最近ではこれに代わって、屈折率の異なる 2 層膜をブラウン管上に形成する方法が採用され始めている。

【0004】 即ち、ガラス基体の上に高屈折率導電膜（下層）—低屈折率膜（上層）の 2 層膜を形成し、高屈折率膜と低屈折率膜との屈折率差を大きくすることによって、上層の低屈折率膜表面からの反射光を下層の高屈折率膜との界面からの反射光との干渉によって打ち消すのである。下層の高屈折率導電膜は、同時に帯電防止性をも付与する。

【0005】 この方法における高屈折率導電膜を、スパッタリング法や蒸着法ではなく、透明導電性微粉末をシリケートに分散させた塗料を用いる安価な塗布法により形成することが提案されている。

【0006】 例えば、特開平 5-290634 号公報には、Sb ドープ酸化錫（ATO）微粉末を界面活性剤を用いて分散させたアルコール分散液をガラス基体に塗布し、乾燥して、従来の導電性の屈折率（1.50～1.54）より高い屈折率（1.55～2.0）を持った導電膜を形成し、その上にフッ化マグネシウム（1.38）を含有していてもよいアルコキシシランから形成されたシリカ（1.45）の低屈折率膜を形成することによって、反射率を 0.7 % まで低減させた積層膜が提案されている。

【0007】 特開平 6-12920 号公報には、基体側より高屈折率層—低屈折率層における光学的膜厚  $nd$ （ $nd = 1/4\lambda$ 、 $\lambda$ ：反射を最低にしたい光の波長、 $n$ ：膜厚、 $d$ ：屈折率）を  $1/2\lambda - 1/4\lambda$  とした場合に低反射膜となることが記載されている。この公報によれば、高屈折率層は ATO および/または Sn ドープ酸化インジウ

ム（ITO）微粉末、アルコキシシラン、In化合物、ならびにSnおよび／またはTi化合物を含む塗料の塗布から形成し、低屈折率層はジルコニウムアルコキシドを含有していてもよいアルコキシシランから形成される。

【0008】特開平6-234552号公報には、ITO含有シリケート高屈折率導電膜（69～86nm）-シリケートガラス低屈折率膜（97 nm）からなる  $1/4\lambda - 1/4\lambda$  としての積層膜が開示されている。

【0009】特開平5-107403号公報には、導電性微粉末とTi塩を含有する液を塗布して形成した高屈折率導電膜と低屈折率膜との積層膜が記載されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これまでに提案された上記の高屈折率導電膜／低屈折率膜からなる積層膜には、ブラウン管用としては次のような問題点がある。

【0011】(1) ブラウン管の視認性を高めるには、表面の低反射膜のヘーズが0.5 %未満、可視光最低反射率が0.5 %未満であることが要求されるが、上記の積層膜はヘーズが0.5 %以上、反射率が0.7 %以上であって、いずれも不十分であり、ブラウン管の視認性が悪化する。即ち、ヘーズにより映像の鮮明さが低下し、かつ外部映像の映りにより映像が見えにくくなる現象の防止も十分ではない。

【0012】(2) 上記積層膜の多くは、導電性が不十分（ $10^6 \sim 10^{10} \Omega / \square$ ）なため、特に最近問題となっているコンピュータ用ブラウン管および高性能化した大型TVブラウン管から発生する電磁波の漏洩をシールドするのに必要な低抵抗性（ $10^3 \sim 10^5 \Omega / \square$ ）を得ることができない。即ち、導電性が帯電防止に必要な程度にとどまっております、電磁シールド性を確保するには導電性が不十分である。

【0013】(3) 電磁シールド性レベルまで低抵抗化を達成した例（特開平6-234552号公報、 $7.22 \times 10^4 \sim 8.92 \times 10^4 \Omega / \square$ ）もあるが、この場合にはヘーズが0.6～2.8%と高すぎ、しかも光学的膜厚の  $1/4\lambda$  の条件から大きく外れてしまう（導電層の膜厚： $160 \sim 260 \text{ nm}$ ）ため、可視光反射率が7%以上と著しく高く、ブラウン管の光学的要求性能を満たすことができない。

【0014】(4) 透明導電膜を蒸着法、CVD法、スパッタリング法などで形成すれば、可視光反射率とヘーズを十分に低下させることはできるが、コスト面および生産性の面で塗布法に劣る。

【0015】塗布法により透明導電膜をブラウン管上に形成する場合、次の①、②の条件が低抵抗化、低ヘーズ化の障害となる。

①加熱温度の制限：ブラウン管の寸法精度、蛍光体の脱落防止のため、塗布後の加熱温度は250℃以下、好ましくは200℃、さらに好ましくは180℃以下に制限される。

【0016】②導電性微粉末による制限：塗布法により形成された導電膜は、導電性微粉末が連続相（バインダー）中に分散した不均質系の膜構造を有し、導電性微粉末粒子間の接触抵抗（粒界抵抗）があるため、低抵抗化には限界がある。即ち、ITOやATOの連続相からなる蒸着法などにより形成した導電膜に比べて、導電性は低くなる。

【0017】塗布法による導電膜の低抵抗化を達成するには、導電性微粉末粒子間の電子パスの障害となる絶縁性バインダー成分を低減させることが考えられるが、膜強度が低下し、実用上必要な膜の耐久性を得ることができない。また、抵抗は導電性微粉末粒子間の接触圧力に依存し、バインダー成分が少ないとこの接触圧力が低下して、抵抗は上昇する。

【0018】バインダー成分を低減させても、塗布後の焼付け温度を上昇させると、バインダーの収縮（高密度化）によって導電性微粉末粒子間の接触圧力が高まり、或いは導電性微粉末粒子間の焼結により粒界が消失して、低抵抗化が可能となる。しかし、それには300℃以上の加熱温度が必要で、ブラウン管には適用できない。

【0019】導電膜を厚くする（150 nm以上）ことによっても低抵抗化が可能であるが、特開平6-234552号公報に関して述べたように、低反射性を得ることができず、ヘーズも増大する。また、膜厚の歪みが膜厚に比例して大きくなり、色ムラが発生し易くなる。従って、視認性が著しく低下する。

【0020】また、高硬度化と低反射性を付与するため、高屈折率導電膜の上に低屈折率膜をオーバーコートするが、このオーバーコート層が絶縁性であるため、導電性が阻害される。

【0021】以上の理由により、電磁シールド性を示すレベルまで低抵抗化が達成され、かつブラウン管に必要な低ヘーズ、低反射性を備えた低反射性・電磁シールド性透明導電膜は未だ実現しえないのが現状である。

【0022】本発明の目的は、ブラウン管用に適した低反射性、低ヘーズ性、低抵抗性を備えた導電膜、具体的には可視光最低反射率が0.5 %未満、ヘーズが0.5 %未満、表面抵抗値が $10^5 \Omega / \square$ 台以下の低反射性・電磁シールド性透明導電膜と、この導電膜を形成するための塗料とを提供することである。

【0023】

【課題を解決するための手段】本発明により、基体上に塗布するための第1液、および第1液の塗布で形成した塗膜上に塗布するための第2液、からなる2液型の低反射性・電磁シールド性透明導電膜形成用塗料が提供される。この塗料の第1液は、溶媒中に透明導電性微粉末が分散している、粘度10 cps以下の分散液からなり、この分散液はバインダーを含有せず、前記透明導電性微粉末は、分散液中の含有量が1～7重量%、分散液中での体積基準粒度分布における90%累積粒径が $0.180 \mu \text{ m}$ 以

下、50%累積粒径が $0.050\ \mu\text{m}$ 以下であり、この塗料の第2液は、塩酸および／または硝酸からなる酸触媒と水の存在下に有機溶媒中で加水分解性有機シラン化合物を加水分解・縮合させて得た、粘度が10 cps以下のシリカゾル溶液からなり、前記酸触媒と水は、 $[\text{H}]/[\text{Si}]$ のモル比が $0.004\sim 0.100$ 、 $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Si}]$ のモル比が $1.2\sim 5.5$ （ここで、 $[\text{H}]$ 、 $[\text{Si}]$ 、 $[\text{H}_2\text{O}]$ はそれぞれ、酸、アルコキシシラン、水の量である）となる量で使用され、前記シリカゾルの濃度は $\text{SiO}_2$ 換算濃度で $0.5\sim 2.5$ 重量%である。

【0024】この塗料の第1液を透明基体（例、ブラウン管）上に塗布して導電層を形成し、この導電層上に上記塗料の第2液を塗布し、加熱乾燥してオーバーコート層を形成することにより、低反射性・電磁シールド性透明導電膜を形成することができる。この透明導電膜は、導電層の厚さが $60\sim 300\ \text{nm}$ 、オーバーコート層の厚さが $20\sim 120\ \text{nm}$ であることが好ましく、それにより第2液塗布後の加熱温度が $250^\circ\text{C}$ 以下で、可視光最低反射率が $0.5\%$ 未満、ヘーズが $0.5\%$ 未満、表面抵抗値が $10^5\ \Omega/\square$ 台以下の、視認性に優れた低反射性・電磁シールド性透明導電膜を得ることができる。

【0025】本発明によれば、基体に塗布される第1液は、溶媒と透明導電性微粉末を必須成分とし、バインダーを含有しない、バインダーレス型の塗料液である。それにより、基体上に導電性微粉末粒子が直接接触した、粉末形態としては理想的な電子パスが行われる導電性微粉末充填層が形成される。バインダーを含有していると、各導電性微粉末粒子がバインダーで覆われるため、粒子間の直接接触が阻害され、低抵抗化が困難となる。

【0026】上記の導電性微粉末充填層の上に、溶媒中でアルコキシシランを加水分解・縮合させた得たシリカゾル溶液を第2液としてさらに塗布すると、下層の充填層の導電性微粉末の間隙に第2液が浸透する。それにより、粒子が直接接触した導電性微粉末充填層の構造を実質的に保持したまま、その間隙に侵入したシリカゾルがバインダーとなって導電性微粉末が結合され、十分な膜強度を有する導電層が形成される。また、浸透しきれなかった第2液は、この導電性の上にシリカからなるオーバーコート層を形成し、高屈折率の導電層と低屈折率のオーバーコート層の2層からなる低反射性の導電膜となる。

【0027】第2液の塗布後に塗膜を加熱して焼付けると、シリカが高密度化され、その体積収縮による応力によって、直接接触した導電性微粉末粒子間の接触圧力がさらに高められ、目的とする低抵抗化が達成される。

【0028】しかも、第1液に用いる導電性微粉末の粒度分布（または比表面積）、第2液に用いる有機シラン化合物の加水分解・縮合反応生成物の反応条件やその液中濃度、さらには第1液および第2液の粘度や塗布厚みを特定することにより、硬度と密着強度が改善され、シ

リカ質のオーバーコート層を導電層の上に設けても、導電性の低下が少なくなる。

【0029】また、後で実施例において説明するように、本発明の低反射性・電磁シールド性透明導電膜は、下層の導電層における導電性微粉末の厚み方向の含有量の変化が、従来の積層膜に見られるように、導電性微粉末を含有しない上層のオーバーコート層との界面から急激な増大を見せるのではなく、緩やかな増大（導電性微粉末の含有率が上層との界面から徐々に増大する）という膜構造上の特徴を有する。この膜構造によって、シリカ質オーバーコート層が完全に絶縁化されることがなくなり、導電層の膜厚を広範囲に変化させても、 $10^5\ \Omega/\square$ 台以下の表面抵抗値を保持しながら、可視光最低反射率が $0.5\%$ 未満、ヘーズが $0.5\%$ 未満の視認性に優れた低反射性・電磁シールド性透明導電膜を得ることが可能となる。

【0030】以下、本発明を構成要素ごとに詳しく説明する。

【第1液】本発明の2液型導電膜形成用塗料の第1液は、溶媒中に導電性微粉末が分散している分散液からなり、バインダーを含有していない、バインダーレス塗料である。

【0031】本発明において、「バインダー」とは、重合体または重合や架橋によって重合体を形成する単量体からなる皮膜形成成分を意味し、有機系、無機系を問わない。即ち、有機ポリマーやモノマーに加えて、アルコキシシラン、クロロシランなどの金属酸化物皮膜を形成する無機系バインダーをも含む意味である。従って、この第1液は、ポリマー、モノマー、さらにはアルコキシシランなどを含むバインダーを含有していない。第1液がバインダーを含有していると、前述したように、導電性微粉末がバインダーで被覆されてしまうため、第1液の塗布で形成された塗膜において導電性微粉末粒子の直接接触が阻害され、低抵抗化が不十分となる。

【0032】このようなバインダーを含有していなくても、導電性微粉末を溶媒に分散させた分散液を基体に塗布することで、導電性微粉末の凝集性を利用して、溶媒の蒸発後に実質的に導電性微粉末のみからなる塗膜を形成することができる。但し、この塗膜は強度が不十分であるので、第2液を塗布するのである。

【0033】導電性微粉末

第1液に用いる導電性微粉末の種類は特に制限されず、従来より透明導電性塗料に用いられてきたものを使用すればよい。このような導電性微粉末の例としては、ITO微粉末、ATO微粉末、ならびにAl、Co、Fe、In、SnおよびTiから選ばれた1種もしくは2種以上の金属を含有する酸化亜鉛微粉末が挙げられる。各導電性微粉末中に含有させる他金属（ドーパ金属）の含有量は、金属元素の合計量に対して、ITO微粉末（ドーパ金属はSn）では $1\sim 15$ 原子%、ATO微粉末（ドーパ金属はSb）で

は1~20原子%、酸化亜鉛微粉末では1~25原子%の範囲が好ましい。特に好ましい導電性微粉末は、上記の中で導電性が最も高いITO微粉末である。

【0034】導電性微粉末は、微細で、粒径が揃っている必要がある。具体的には、分散液中で測定した体積基準の粒度分布における90%累積粒径が0.180  $\mu\text{m}$ 以下、50%累積粒径が0.050  $\mu\text{m}$ 以下である。即ち、導電性微粉末の90体積%が粒径0.180  $\mu\text{m}$ 以下であり、50体積%が粒径0.050  $\mu\text{m}$ 以下である。

【0035】分散液の分散粒子の粒度分布は、例えばレーザードップラー法により測定できる。この粒度分布の測定結果から、測定した粉体集団の全体積を100%として累積カーブを作製し、この累積カーブの50体積%および90体積%での最大粒径をそれぞれ50%累積粒径および90%累積粒径とする。

【0036】透明導電性微粉末の粒径がこれより粗大になると、本発明の導電膜のヘーズおよび反射率が増大し、ヘーズおよび可視光最低反射率が0.5%を超える。さらに、膜厚の不均一性が発生するため、色ムラ、視認性の低下を生ずる。好ましくは、90%累積粒径が0.100  $\mu\text{m}$ 以下、50%累積粒径が0.045  $\mu\text{m}$ 以下である。

【0037】このような粒度分布を持った導電性微粉末の比表面積は導電性微粉末の種類により異なる。例えば、ITO微粉末の場合には、上記粒度分布の微粉末の比表面積はほぼ30  $\text{m}^2/\text{g}$ 以上になる。導電性微粉末の比表面積の上限は限定されないが、導電性微粉末があまりに微細になると粒子間の凝集力が高まるため、塗膜中に粒子の凝集群(塊)が発生する結果、ヘーズの上昇、膜厚不均一性による色ムラ、および凝集群どうしの接触の障害による抵抗の上昇が起こる。その意味で、ITO微粉末では比表面積が60  $\text{m}^2/\text{g}$ 以下のものを使用することが好ましい。即ち、ITO微粉末の比表面積は30  $\text{m}^2/\text{g}$ 以上であり、好ましくは60  $\text{m}^2/\text{g}$ 以下である。ATO微粉末は一般にITO微粉末より表面積が大きいので、上記粒度分布のATO微粉末の比表面積は通常は40  $\text{m}^2/\text{g}$ 以上であり、好ましくは90  $\text{m}^2/\text{g}$ 以下である。

【0038】このように微細で比表面積が大きく、比較的粒径が揃った導電性微粉末を使用することにより、第2液の塗布時の導電性微粉末の濡れ面積が大きくなり、焼付け時のシリカの体積収縮による応力が大きくなって、導電性微粉末粒子間の接触圧力が高まり、低抵抗化が達成されるのである。

【0039】第1液の分散液中における導電性微粉末の含有量は1~7重量%の範囲内であり、好ましくは1~5重量%、さらに好ましくは1~2.5重量%である。第1液がバインダーを含有していないため、最終的に導電層となる第1液から形成される塗膜の膜厚は、導電性微粉末の含有量に大きく依存する。導電性微粉末の含有量が1重量%未満では、低抵抗化に必要な十分な膜厚の導電層を形成することができず、導電性微粉末の含有量が

7重量%を超えると導電層の膜厚が大きくなりすぎて、可視光最低反射率0.5%未満を満たすことができなくなる。

#### 【0040】溶媒

溶媒は、導電性微粉末を分散させることができれば特に制限されず、有機溶媒および水から選んだ1種もしくは2種以上の溶媒を使用できる。使用可能な有機溶媒の例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ヘキサノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン等のケトン類、トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類などが挙げられる。

【0041】好ましい溶媒は、アルコールを含有するアルコール性溶媒である。即ち、上記のような1種もしくは2種以上のアルコールのみからなるか、或いは1種もしくは2種以上のアルコールに、これと相溶する1種もしくは2種以上の他の有機溶媒(上記のケトン系溶媒が好ましい)および/または水を混合したアルコール含有混合溶媒のいずれかである。

【0042】溶媒、特にアルコール性溶媒には、少なくとも1種の2-アルコキシエタノールまたは $\beta$ -ジケトンを含ませておくことが好ましい。2-アルコキシエタノールおよび $\beta$ -ジケトンは、導電性微粉末粒子間の結合を強化する作用があり、第1液のバインダーレス塗料の成膜性を高める。それにより、第1液の塗膜の成膜精度が向上し、表面がより平滑になって、ヘーズや反射率が低下した導電膜が得られる。

【0043】2-アルコキシエタノールの例としては、2-メトキシエタノール、2-(メトキシエトキシ)エタノール、2-エトキシエタノール、2-(n-, iso-)プロポキシエタノール、2-(n-, iso-, tert-)ブトキシエタノール等が挙げられ、 $\beta$ -ジケトンの例には、2,4-ペンタンジオン(=アセチルアセトン)、3-メチル-2,4-ペンタンジオン、3-イソプロプル-2,4-ペンタンジオン、2,2-ジメチル-3,5-ヘキサンジオン等がある。 $\beta$ -ジケトンとしてはアセチルアセトンが好ましい。

#### 【0044】その他の添加剤

第1液は、導電性微粉末と溶媒のみから構成したものでもよいが、好適態様にあつては、さらに有機チタン化合物および/またはその加水分解・縮合反応生成物を、導電性微粉末に対して0.1~2.0重量%の割合で存在させる。この有機チタン化合物は、膜補強剤として作用し、第1液の塗布で形成された塗膜における導電性微粉末粒子間において、一定した均一な結合性を与えるため、安定した再現性に優れた抵抗を確保することができる。

【0045】導電性微粉末に対する有機チタン化合物の

量が0.1重量%未満では、上記の効果を得ることができず、この量が2.0重量%を超えると、導電性微粉末粒子間における電子パスが粗大されて、導電性が低下する。有機チタン化合物の添加量は好ましくは0.3~1.5重量%である。

【0046】本発明で使用するのに適した有機チタン化合物としては、テトライソプロポキシチタン、テトラキス(2-エチルヘキソキシ)チタン、テトラステアロキシチタンなどのテトラアルコキシチタン類、ジイソプロポキシ・ビス(アセチルアセトナト)チタン、ジ-n-ブトキシ・ビス(トリエタノールアミナト)チタン、ジヒドロキシ・ビス(ラクタト)チタン、チタン-*i*-プロポキシオクテングリコレート、チタンステアレート等が挙げられる。

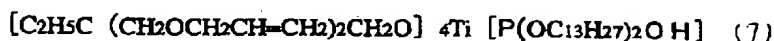
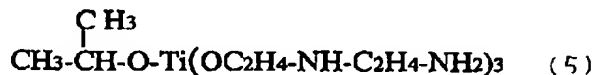
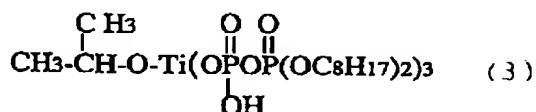
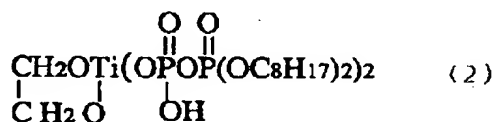
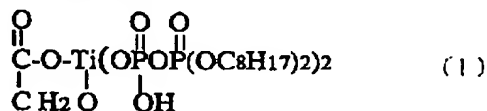
【0047】本発明で使用する別の有機チタン化合物は、チタンカップリング剤として知らる有機チタン化合物である。チタンカップリング剤の例には、イソプロピ\*

\*ルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルパイロホスフェート)チタネート、テトライソプロピルビス(ジオクチルホスファイト)チタネート、テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、テトラ(2,2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジトリデシル)ホスファイトチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)オキシアセテートチタネート、トリス(ジオクチルパイロホスフェート)エチレンチタネートなどがある。

【0048】有機チタン化合物が加水分解性(例、テトラアルコキシチタン類)の場合には、加水分解・縮合生成物として使用することもできる。好ましい有機チタン化合物は、テトラアルコキシチタン類、および次の構造式(1)~(8)で示されるチタンカップリング剤である。

【0049】

【化1】



【0050】第1液の塗料組成物には、さらにバインダー以外の任意添加成分を含有させることができる。かかる添加成分の例には、界面活性剤(カチオン系、アニオン系、ノニオン系)、pH調整剤(有機酸または無機酸、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、オクチル酸、塩酸、硝酸、過塩素酸等、或いはアミン)などがある。

【0051】第1液の調製

第1液は、溶媒に必要によりチタン化合物やその他の添加剤を配合し、これに導電性微粉末を加えて、塗料の調製に慣用されている分散・混合手段を利用して導電性微粉末を溶媒中に分散させることにより調製することができる。

【0052】得られた第1液は、粘度(室温での粘度)が10 cps以下となるように調整し、好ましくは液のpHを3.5~7.0の範囲内とする。pHが上記範囲外では、

第1液の安定性が低下し、導電性微粉末が凝集し易くなり、均一な塗膜を形成できないことがある。粘度が10 cpsを超えると、塗膜の成膜精度が低下し、塗膜の平滑性が低下する。好ましくは、pHが4.5~7、粘度が4~8 cpsである。

【0053】第1液のpHは、必要により、上記のようにpH調整剤として有機酸および/または無機酸を溶媒に添加することで調整できる。粘度は、溶媒の種類や溶媒量の調整、導電性微粉末の電荷調整（界面活性剤、カップリング剤処理も含む）、あるいはpH調整剤、界面活性剤、および溶媒の組合わせによる総合バランスにより調整できる。

【0054】[第2液]本発明の2液型導電膜形成用塗料の第2液は、酸触媒と水の存在下に有機溶媒中で加水分解性有機シラン化合物を加水分解・縮合させて得たシリカゾル溶液からなる。この有機シラン化合物の加水分解・縮合生成物（シリカゾル）が、バインダーレスの第1液から形成した塗膜中に浸透して、導電性微粉末を結合させるバインダーとして作用し、焼付け後に導電性微粉末がシリカで緊密に結合された高屈折率の導電層を形成するとともに、浸透しなかった分が、この導電層を覆う低屈折率のシリカ質オーバーコート層を形成し、目的とする低反射性が確保される。

#### 【0055】加水分解性有機シラン化合物

シリカゾル合成の原料となる加水分解性有機シラン化合物としては、テトラエトキシシラン（＝エチルシリケート）、テトラプロポキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシランなどのアルコキシシラン類；メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、フェニルトリクロロシランなどのクロロシラン類；さらにはtert-ブチルジメチルクロロシラン、N,N-ビス（トリメチルシリル）ウレア、N,O-ビス（トリメチルシリル）アセトアミド、ヘキサメチルジシラザン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシメチルジエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β-（アミノエチル）-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β-（アミノエチル）-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、β-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリス（β-メトキシエトキシ）シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシランなどが挙げられる。

【0056】また、これらの有機シラン化合物の部分加水分解物、例えば、テトラエトキシシランを部分加水分解したエトキシポリシロキサン、メチルジメトキシシラ

ンを部分加水分解したメトキシポリシロキサンなども、シリカゾルの合成原料として使用できる。

#### 【0057】有機溶媒

有機シラン化合物の加水分解・縮合反応に用いる有機溶媒は、第1液に使用可能な有機溶媒と同様でよい。但し、後述するように、シラン化合物の加水分解・縮合においては水は反応成分であるので、溶媒に水は含まない。この場合も、好ましい有機溶媒はアルコールを含有するアルコール性溶媒であり、より好ましくは少なくとも1種の2-アルコキシエタノールまたはβ-ジケトンを含むアルコール性溶媒である。

#### 【0058】シリカゾルの合成条件

第2液として用いるシリカゾルは、塩酸および/または硝酸からなる酸触媒と水の存在下に有機溶媒中で加水分解性有機シラン化合物を加水分解・縮合させて得たものであり、その際の酸触媒と水の使用量は、[H]/[Si]のモル比が0.004~0.100、[H<sub>2</sub>O]/[Si]のモル比が1.2~5.5（ここで、[H]、[Si]、[H<sub>2</sub>O]はそれぞれ、酸、アルコキシシラン、水の量である）の範囲内とする。こうして合成したシリカゾルを、SiO<sub>2</sub>換算濃度で0.5~2.5重量%濃度、粘度10 cps以下に調整して第2液として使用すると、焼付け後に得られた導電膜において目的とする低ヘイズ化、低反射率、低抵抗化が達成されるのである。

【0059】触媒として塩酸、硝酸以外の酸（例えば、リン酸、硫酸、または酢酸などの有機酸）を使用すると、焼付け後に生成する導電膜の硬度、密着性が低下し、シリカの密度が低下する。その上、導電層における導電性微粉末の分布が、前述した緩やかに変化する好ましい構造にならず、オーバーコート層のシリカが完全に絶縁化されるため、導電層の伝導電子を上部に伝達することができなくなるため、導電性が低下する。

【0060】また、酸触媒が塩酸および/または硝酸であっても、酸と水の使用量が上記範囲より多くなると、酸が多い場合には反射率と抵抗が増大し、水が多い場合には反射率が増大し、酸や水が上記範囲より少ない場合には、膜の硬度、密着性が劣り、いずれも低反射率、低抵抗の目的を達成することができない。なお、酸触媒や水の使用量は、シリカ膜の構造に影響し、これらが少ないとシリカは線状構造となり、多くなると網目構造となり、さらに多くなると球状構造になると考えられる。

【0061】有機シラン化合物の加水分解・縮合は、室温ないし加熱下で行うことができ、好ましい反応温度は20~80℃の範囲内である。反応後、必要に応じて溶媒（この時には水も溶媒として使用できる）で希釈して、得られたシリカゾル溶液の濃度をSiO<sub>2</sub>換算濃度で0.5~2.5重量%に調整して第2液として使用する。この濃度調整後のシリカゾル溶液の粘度が10 cps以下となるように、加水分解・縮合反応時間、溶媒の選択や配合量を制御する。

【0062】第2液の濃度がSiO<sub>2</sub>換算濃度で0.5重量%



未満では、導電性微粉末の結合やオーバーコート層の膜厚が不十分となり、これが2.5重量%を超えると成膜精度が低下し、オーバーコート層の膜厚の制御がしにくくなる。また、第2液の粘度が10 cpsを超えると、シリカゾルが導電性微粉末中に十分に含浸しなくなり、導電性が低下する上、成膜精度が低下して、オーバーコート層の膜厚の制御も困難となる。第2液には、所望により浸透性の調整のための界面活性剤などの添加剤を少量であれば添加することができる。

【0063】[低反射性・電磁シールド性透明導電膜の形成方法]

#### 基体

本発明の低反射性・電磁シールド性透明導電膜を形成する基体は特に制限されず、低反射と電磁シールドを付与することが望ましい任意の基体に適用することができる。好ましい基体は、TVやコンピュータ等の表示装置として使用されるブラウン管(CRTまたは陰極線管ともいう)である。以下には、基体がブラウン管である場合について説明する。

#### 【0064】第1液の塗布

基体表面にまず、溶媒中に導電性微粉末が分散した第1液を塗布し、溶媒を蒸発させて、最終的に導電層となる、導電性微粉末の皮膜を基体上に形成する。この第1液の塗布は、スプレー法、スピコート法、浸漬法などによって行うことができ、成膜精度の点からスピコート法が最も好ましい。

【0065】第1液の塗布におけるスピコートの回転速度は、ブラウン管上への成膜性や膜特性を考慮して、140~200 RPM の範囲とすることが好ましい。140 RPM 未満または200 RPM 超では、不均一で成膜精度に劣った膜が形成し易くなる。また、比較的寸法が大きく、重量の大きいブラウン管を200 RPM より高速で回転させるには、設備上の問題も出てくる。、回転は、見かけ上、溶媒が蒸発した時点で終了すればよい。回転時間は一般には45~90秒であり、それ以上の時間をかけても問題はないが、生産効率上は長くても180秒以内が好ましい。

【0066】本発明によれば、1~7重量%の導電性微粉末を含有する、粘度10 cps以下の分散液を第1液として使用することで、上記の回転速度でのスピコート法により、60~300 nmの厚みの導電性微粉末皮膜を高い成膜精度で形成することができる。この膜厚は、好ましくは60~150 nmである。

【0067】第1液の塗布量(溶媒を含む付着量)は、ブラウン管の被覆面を完全に覆う量であればよいが、通常は少なくとも100 g/m<sup>2</sup>、好ましくは200 g/m<sup>2</sup>、より好ましくは400 g/m<sup>2</sup>以上となる。

#### 【0068】第2液の塗布

第1液の塗布により形成された導電性微粉末皮膜の上に、シリカゾル溶液からなる第2液を塗布し、シリカゾルを導電性微粉末皮膜中に含浸させると同時に、この皮

膜上にオーバーコート層を形成する。このシリカゾルの含浸により、導電性微粉末の基体への密着性と微粉末粒子間の結合が付与される。

【0069】この第2液の塗布もスプレー法、スピコート法、浸漬法等によって行うことができるが、第1液と同様、成膜精度の点からスピコート法が好ましい。第2液のスピコートは、第1液のスピコートの終了後、同じスピコーターに載せたまま引き続いて行うことが、生産効率上は好ましい。その場合には、スピコートの回転速度は第1液の時と同じにすることが有利であり、回転時間もほぼ同様でよい。粘度が10 cps以下、濃度がSiO<sub>2</sub>換算濃度で0.5~2.5重量%の第2液を使用することにより、スピコート法により、焼付け後に20~120 nmの膜厚のシリカ質オーバーコート層を形成することができる。この膜厚は、好ましくは30~110 nmである。

【0070】第2液の塗布量(溶媒を含む付着量)も、第1液と同様、ブラウン管の被覆面を完全に覆う量であればよく、通常は少なくとも100 g/m<sup>2</sup>、好ましくは200 g/m<sup>2</sup>、より好ましくは400 g/m<sup>2</sup>以上である。

【0071】第1液と第2液を塗布して成膜を終了した後に焼付けを行い、シリカゾルをシリカに変換させる。その際の体積収縮によって、導電性微粉末粒子間の接触圧力が増大し、低抵抗で高屈折率の導電層と、その上の低屈折率、高硬度シリカ質のオーバーコート層の2層からなる、本発明の低反射性・電磁シールド性透明導電膜が基体上に形成される。

【0072】焼付け温度は、基体がブラウン管の場合には、前述した理由で250℃以下、好ましくは200℃以下、さらに好ましくは180℃以下とする。より高温に加熱できる基体の場合には、250℃より高温で焼付けを行ってもよい。焼付け温度は150℃以上とすることが好ましく、150℃より低温では、密着性、硬度、さらには低抵抗化が不十分となることがある。焼付け時間は、好ましくは10~60分、さらに好ましくは20~40分である。これ以上の長時間はブラウン管の生産効率面から好ましくない。

【0073】本発明の塗料系は2液型であるが、1台のスピコーター上で順に第1液と第2液を滴下することにより連続的に塗布を実施できるため、実質的には1工程と同様の、単純な作業工程で実施することができる。

【0074】こうして形成された本発明の低反射性・電磁シールド性透明導電膜の厚み方向の断面での膜構造を調査した結果、下層の導電層における導電性微粉末の分布が、上層のオーバーコート層(導電性微粉末が存在しない)との界面から急激な増大を見せるのではなく、緩やかに増大することが判明した。この膜構造が得られることによって、導電層の厚さが60~300 nmと広い範囲内で変化しても、可視光最低反射率が0.5%未満、ヘーズも0.5%未満、表面抵抗値が10<sup>5</sup> Ω/□台以下という、

低抵抗で視認性に優れた低反射性・電磁シールド性透明導電膜を得ることが可能になると推測される。

#### 【0075】

##### 【実施例】

(第1液の調製)表3に組成をまとめて示すように、下記表1に示す透明導電性微粉末、場合により有機チタン化合物、および溶媒(表3には下記のく)内の番号または記号で記載)を使用して、第1液を調製した。これらの成分を表3に示す配合比となるように、合計量を60gとして100ccのガラス瓶に入れ、直径0.3mmのジルコニアビーズ(マイクロハイカ、昭和シェル石油製)100gを用いてペイントシェーカーで6時間分散することにより、各第1液の塗料を得た。

【0076】表3のpHは、第1液の調製終了後にpHメーターで測定した結果を示す。なお、pH調整は、成分調合時に、60%硝酸をエタノールで濃度2.0重量%に希釈した硝酸溶液を添加して行った。第1液および第2\*

記号	粉末種	組 成	比表面積(BET)	平均一次粒子径
〈I-1〉	I TO	Sn:5 at%(残In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	26 m <sup>2</sup> /g	32 nm
〈I-2〉	I TO	Sn:7.5 at%(残In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	32 m <sup>2</sup> /g	26 nm
〈I-3〉	I TO	Sn:5 at%(残In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	41 m <sup>2</sup> /g	20 nm
〈I-4〉	I TO	Sn:5 at%(残In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	52 m <sup>2</sup> /g	16 nm
〈I-1〉	A TO	Sb:10 at%(残SnO <sub>2</sub> )	61 m <sup>2</sup> /g	18 nm

#### 【0080】有機チタン化合物

##### 【0081】〈a〉

【化1】の(1)式で示されるチタンカップリング剤

##### 【0082】〈b〉

【化1】の(2)式で示されるチタンカップリング剤

〈c〉テトラステアロキシチタン

〈d〉チタニウムテトライソプロポキシド/イソプロパノール/水/塩酸(重量比=10:50:10:1)を反応させた加水分解・縮合生成物。

#### 【0083】シリカ

従来例で有機チタン化合物の代わりに使用したシリカは、テトラエトキシシラン(エチルシリケート)の加水分解・縮合物であり、これは皮膜形成性を有するバインダーの1種である。

#### 【0084】溶 媒

〈ア〉エタノール/イソプロパノール/ブタノールの混合溶媒(重量比=4:4:1)

〈イ〉混合溶媒〈ア〉にアセチルアセトン(重量比=99:1)

〈ウ〉イソプロパノール/2-iso-プロポキシエタノールの混合溶媒(重量比=80:20)

〈エ〉水/エタノール/4-ヒドロキシ-4-メチル-エチル-2-ペンタノン/2-エトキシエタノールの混合溶媒(重量比=85:10:2:8)。

【0085】(第2液の調製)第2液の調製は、下記の方法により異なる条件下で合成したシリカゾルを各溶媒で

\*液の粘度はE型粘度計(形式ELD:トキメック製)を用いて室温下で測定した値である。

【0077】また、表3の粒度分布は、第1液の調製終了後に、レーザードップラー法(周波数解析方式)によるマイクロトラックUPA粒度分析計(日機装社製)によって測定し、測定した粉体集団の全体積を100%として累積カーブを作製し、この累積カーブの50体積%および90体積%での最大粒径をそれぞれ50%累積粒径および90%累積粒径として求めた。なお、50%累積粒径は塗料中に二次凝集体として分散している導電性微粉末の中心粒径(平均粒径)である。

#### 【0078】透明導電性微粉末

次の表1に示す組成、比表面積および平均一次粒子径のITOまたはATO微粉末を使用した。

#### 【0079】

##### 【表1】

記号	粉末種	組 成	比表面積(BET)	平均一次粒子径
〈I-1〉	I TO	Sn:5 at%(残In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	26 m <sup>2</sup> /g	32 nm
〈I-2〉	I TO	Sn:7.5 at%(残In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	32 m <sup>2</sup> /g	26 nm
〈I-3〉	I TO	Sn:5 at%(残In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	41 m <sup>2</sup> /g	20 nm
〈I-4〉	I TO	Sn:5 at%(残In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	52 m <sup>2</sup> /g	16 nm
〈I-1〉	A TO	Sb:10 at%(残SnO <sub>2</sub> )	61 m <sup>2</sup> /g	18 nm

希釈して、表3に示すSiO<sub>2</sub>換算濃度に調整することにより行った。第2液の成分または条件についても、表3には下記のく)内の番号または記号で記載してある。

#### 【0086】シリカゾル合成方法

500 mLの4ツロフラスコに水冷コンデンサー、テフロン製攪拌プロペラ、および温度調節用の熱電対とマントルヒーターを取り付け、SiO<sub>2</sub>換算濃度で10重量%になるように、原料のアルコキシシランもしくはその加水分解物、イオン交換水、酸触媒、および溶媒のエタノールを合計で250g加え、200RPMの攪拌下、60℃で1時間反応させてシリカゾルを合成した。

#### 【0087】アルコキシシラン

〈e〉テトラエトキシシラン

〈f〉エトキシポリシロキサン

Si<sub>n</sub>O<sub>n-1</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2(n+1)</sub>: n=4~6(平均)

〈g〉メトキシポリシロキサン

Si<sub>n</sub>O<sub>n-1</sub>(CH<sub>3</sub>O)<sub>2(n+1)</sub>: n=3~5(平均)

〈h〉テトラn-プロポキシシラン。

#### 【0088】合成条件

下記のA~Eで示される合成条件([H],[Si],[H<sub>2</sub>O])はそれぞれ、酸、アルコキシシラン、水の量)。

〈A〉[H]/[Si]=0.050、[H<sub>2</sub>O]/[Si]=2.5

〈B〉[H]/[Si]=0.006、[H<sub>2</sub>O]/[Si]=4.0

〈C〉[H]/[Si]=0.095、[H<sub>2</sub>O]/[Si]=1.4

〈D〉[H]/[Si]=0.080、[H<sub>2</sub>O]/[Si]=7.0

〈E〉[H]/[Si]=0.200、[H<sub>2</sub>O]/[Si]=4.5

酸触媒

表 3 に示したように、塩酸、硝酸、磷酸、酢酸を使用した。

**【0089】溶媒**（シリカゾルの希釈用）

〈オ〉 エタノール／イソプロパノール／ブタノールの混合溶媒（重量比＝5：8：1）

〈カ〉 混合溶媒〈オ〉に 2-メトキシエタノールを混合（重量比＝9：1）

〈キ〉 イソプロパノール／4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン／2-iso-プロポキシエタノール／アセ＊10

試験No.	回転速度	第 1 液		第 2 液	
		滴下量と時間	回転時間	滴下量と時間	回転時間
1～5、2～14	160 RPM	7 g × 2 秒	90 秒	7 g × 2 秒	90 秒
6、9	195 RPM	12 g × 3 秒	60 秒	12 g × 3 秒	60 秒
7、8	145 RPM	5 g × 2 秒	120 秒	5 g × 2 秒	120 秒
10、11	150 RPM	5 g × 2 秒	120 秒	5 g × 2 秒	120 秒

**【0092】**（膜特性の評価）膜 厚

各層の膜厚は SEM 断面により測定した。

ヘーズ

ヘーズはヘーズメーター（HGM-3D：スガ試験機製）により測定した。

**【0093】反射率**

反射率は、ガラスサンプルの背面に黒色ビニールテープ（No. 21：日東電工）を貼り、50℃で30分保温してブラックマスクを形成した後、自記分光光度計（U-4000 形：日立製作所）によって12°の正反射による可視光最低反射率を測定した。なお、可視光最低反射率とは、視感度の高い 500～600 nm をボトムとする反射率を示す。

表面抵抗

表面抵抗値は、四探針法（ロレスタ AP：三菱油化製）により測定した。

＊チルアセトンの混合溶媒（重量比＝98：2：15：1）。

**【0090】**（成膜方法）基体として 100 mm×100 mm×厚さ 3 mm の寸法のソーダライムガラス（青板ガラス）を使用し、この基体上にスピコーターを用いて第 1 液と第 2 液を下記表 2 に示す条件下で順に滴下して成膜した後、大気中において 170℃で 30 分間の焼付けを行って皮膜を硬化させ、導電層とオーバーコート層とからなる導電膜を基体上に形成した。

**【0091】****【表 2】**※ **【0094】ESCA 分析**

得られた導電膜の厚み方向における In と Si の含有率の変動を、表面から膜を一定速度でアルゴンスパッタリングによりエッチングして除去しながら、ESCA 850 形（島津製作所）を使用して追跡した。Ar スパッタ条件は、サンプルの表面から加速電圧 2 KV（25mA）でエッチングし、測定条件は、MgK α 線を使用して、加速電圧 8 KV（30 mA）、0.1 eV/step、および 300 msec/step の 3 回積算を行った。

**【0095】**以上の試験結果も表 3 に併せて示す。また、試験 No. 5（本発明例）、8（比較例）および 12（従来例）の ESCA 分析結果（導電膜の厚み方向の In と Si の含有率変化）を、それぞれ図 1、2、および 3 に示す。

**【0096】****【表 3】**

※

区分	試験 例 No	第1液の組成 (wt%)										第2液の組成 (wt%)										膜特性							
		透明導電性微粉末						Ti化合物				溶媒 種類	粘度 cps	pH	シリカゾル				溶媒 種類	粘度 cps	膜厚 導電層 nm	膜厚 シールド層 nm	η	最低 反射率 %	表面抵抗値 Ω/□	ESCA 図			
		種類	%	粒度分布 (μm)		記号	%	種類	cps	SiO <sub>2</sub> %	原料 記号				合成 条件	酸													
				50%	90%																								
本発明例	1	ITO	I-3	1.80	0.029	0.076	—	—	ア	7.7	6.7	0.80	e	A	硝酸	オ	6.5	81	51	0.13	0.42	4.1×10 <sup>4</sup>	—						
	2			6.00	0.028	0.048	—	—	イ	5.8	5.7	0.40					5.0	280	37	0.15	0.39	7.7×10 <sup>3</sup>	—						
	3		I-2	1.20	0.031	0.061	—	—	ウ	6.2	5.8	0.30					f	B	力	6.1	64	24	0.19	0.40	1.1×10 <sup>4</sup>	—			
	4	I-4	2.10	0.025	0.052	a	0.10	イ	6.1	5.7	0.95	6.3	97	82	0.20	0.19				8.7×10 <sup>3</sup>	1								
	5	ATO	T-1	2.00	0.027	0.061	b	0.06	ウ	9.4	6.9	0.80	g	C	キ	6.2				115	67	0.14	0.20	9.1×10 <sup>3</sup>	—				
	6	I-4	2.00	0.025	0.059	c	0.08	ウ	6.2	4.6	0.95	6.1				107	80	0.15	0.21	8.2×10 <sup>3</sup>	—								
	7	ITO	I-3	1.90	0.033	0.081	d	0.02	エ	4.5	3.9	1.10				h	5.3	93	112	0.18	0.20	1.2×10 <sup>4</sup>	—						
比較例	8	ITO	I-1	1.80	0.053	0.193	—	—	イ	8.9	6.3	0.95	e	A	硝酸	力	5.8	81	88	0.30	0.68	1.2×10 <sup>3</sup>	2						
	9		I-2	2.80	0.041	0.172	—	—	—	7.1	5.7	0.75	f	D			7.1	88	69	0.28	0.76	9.4×10 <sup>3</sup>	—						
	10	ATO	T-1	1.95	0.024	0.071	—	—	ウ	6.6	6.8	1.00	e	A	塩酸	オ	7.3	96	92	0.27	0.72	6.6×10 <sup>3</sup>	—						
	11	ITO	I-2	2.20	0.054	0.212	a	0.08	—	4.7	6.5	0.90					6.4	98	85	0.31	0.75	2.1×10 <sup>3</sup>	—						
	12		I-3	2.20	0.027	0.081	d	0.12	ア	5.6	6.0	0.80					8.8	80	88	0.81	0.77	7.4×10 <sup>3</sup>	—						
従来例	13	ITO	I-3	2.10	0.032	0.124	シリカ	10.0	ア	6.4	7.4	0.80	e	A	塩酸	オ	6.2	74	86	0.72	1.21	6.0×10 <sup>3</sup>	3						
	14	ATO	T-1	2.10	0.034	0.137	シリカ	8.0	ア	6.6	6.9	0.80					6.8	79	85	0.83	1.04	1.2×10 <sup>3</sup>	—						

(注) 1) Ti化合物の含有量はITOに対する重量%; アンダーライン部は本発明の範囲外

【0097】表3からわかるように、本発明例では、下層の導電層の膜厚が64~280 nmの広い範囲にわたっている(1/4λから大きくはずれる場合がある)にもかかわらず、得られた導電膜は0.5%未満の可視光最低反射率、0.5%未満のヘーズ、および10<sup>5</sup> Ω/□台以下の表面抵抗値を示し、視認性に優れた低反射性・電磁シールド性透明導電膜が得られている。これに対し、比較例や従来例では、反射率、ヘーズ、導電性の少なくとも1つが低下した。

【0098】また、図1に示すように、本発明例の導電膜では、下層の導電層におけるIn含有率で示されるITO微粉末の分布が、上層(In含有率が0原子%の範囲)との境界から緩やかに増大し、これに対応して、Si含有率(導電膜のバインダーとなるシリカの含有率)が緩やかに減少して、いずれも導電層における定常値に達する。

【0099】一方、図2および図3に示す比較例および従来例の導電膜ではいずれも、下層の導電層のITO微粉末の含有率は、上層との境界から急激に増大して定常値に到達し、これに対応してSi含有率も上層の境界から\*

\*急激に減少している。即ち、導電層とシリカ層との境界がより明確に分かれている。

#### 【0100】

【発明の効果】本発明により、塗布法によりブラウン管表面に可視光最低反射率が0.5%未満、ヘーズが0.5%未満、表面抵抗値が10<sup>5</sup> Ω/□台以下という、低反射性・電磁シールド性透明導電膜を低コストで形成することが可能となる。それにより、ブラウン管の視認性と電磁シールド性が向上し、映像が見やすくなるだけでなく、電磁波の漏洩による人体への悪影響やコンピューター誤動作の防止にも役立つ。

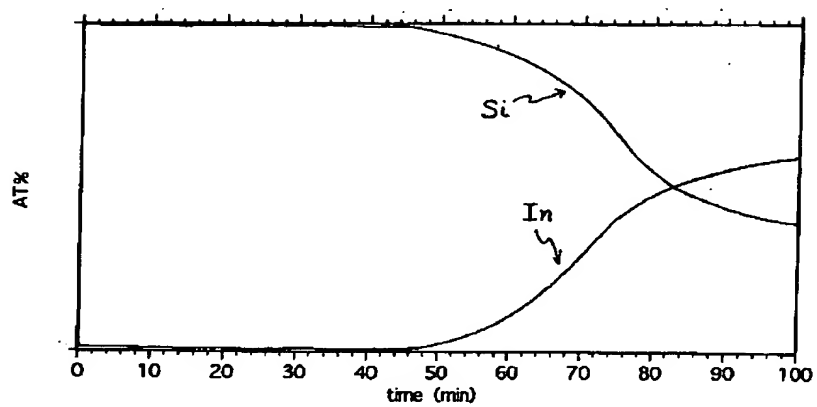
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の低反射性・電磁シールド性透明導電膜の厚み方向におけるInとSiの含有率の変動を示す図である。

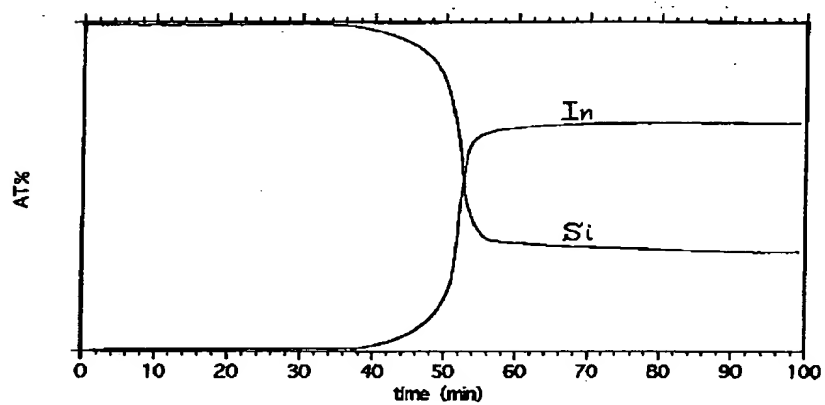
【図2】比較例の低反射性・電磁シールド性透明導電膜の同様なInとSiの含有率の変動を示す図である。

【図3】従来例の低反射性・電磁シールド性透明導電膜の同様なInとSiの含有率の変動を示す図である。

【図 1】



【図 2】



【図 3】

